Über einige Derivate der Naphthionsäure.

Inaugural-Dissertation

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg

in der Schweiz.

Zur Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Heinrich Carliczek

aus Königshütte.

Breslau.

Druck von Grass, Barth & Comp. (W. Friedrich) in Breslau.

1896.

Meinen lieben Eltern.

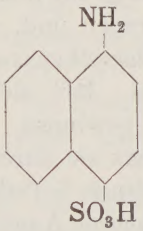
Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545307_0065

Wenige Derivate des Naphtalins haben in der Farbenindustrie eine so umfassende Verwendung gefunden, wie die Naphthionsäure, welche für die Herstellung der verschiedensten Farbstoffe und insbesondere solcher aus der Gruppe der Azoverbindungen wichtig geworden ist.

Diese Säure ist schon seit langer Zeit bekannt. Sie wurde 1850 durch Piria entdeckt, welcher sie zusammen mit der gepaarten Schwefelsäure des Naphtylamins, der Thionaphtamsäure, bei der Reduktion von Nitronaphtalin mittels Ammoniumsulfit erhielt.[1]) Diese Darstellungsweise ist indessen weniger vorteilhaft, als die später von Nevile und Winther[2]) angegebene Methode des Erhitzens von sauerem Naphtylaminsulfat auf 180—200°, welche heutzutage allgemein angewendet wird.

Die Identität der Säure von Piria und der von Nevile und Winter erhaltenen wurde endgültig durch eine genaue Vergleichung beider durch Witt[3]) nachgewiesen. — Die Konstitution der Naphthionsäure steht heute vollkommen fest; es befinden sich in ihr die beiden Seitenketten in der Parastellung zu einander:



Die Säure erscheint also als α_1-α_2-oder 1,4-Naphtylaminsulfosäure und somit als Analogon der Sulfanilsäure in

[1]) Piria, Annalen 78, 31.
[2]) Nevile u. Winther, Ber. XIII. 1948.
[3]) O. N. Witt, Ber. XIX. 55.

der Benzolreihe. Der Beweis dafür ist wiederholt geführt worden, zunächst von Cleve durch Überführung der Säure in 1,4 Dichlornaphtalin mittels der Phosphorpentachloridreaktion, schärfer noch durch O. N. Witt, welcher durch Überführung des von der Naphthionsäure abgeleiteten Congorots in Orthonaphtylendiaminsulfosäure und Verwandlung dieser letzteren in Azine die Stellung gleichzeitig der Naphthionsäure wie der aus ihr erhaltenen Azofarbstoffe endgültig bewies.[1]) Diese letztere Methode der Beweisführung gründet sich auf eine Eigenschaft der Naphthionsäure, welche der analogen Sulfanilsäure fehlt, die Fähigkeit, mit Diazoverbindungen direkt zu Azofarbstoffen zusammenzutreten. Es ist gerade diese Eigenschaft, verbunden mit der Leichtigkeit und Billigkeit der Herstellung, welche der Naphthionsäure den hervorragenden Platz in der Farbenindustrie gesichert hat, den sie heute unstreitig behauptet.

Um so auffallender muß es erscheinen, daß bisher anderen Abkömmlingen der Naphthionsäure als den entsprechenden Azofarbstoffen fast gar keine Beachtung geschenkt worden ist und dieselben noch zum größten Teil unerforscht sind.

Veranlaßt durch Herrn Professor Dr. O. N. Witt habe ich es mir daher zur Aufgabe gestellt, bis jetzt unbekannte Derivate der Naphthionsäure herzustellen und zu untersuchen, um dadurch zur näheren Charakterisierung genannter Säure beizutragen und, wenn möglich, weitere nützliche Verwendung derselben vorzubereiten.

Wie schon erwähnt, läßt sich die Naphthionsäure auf verschiedene Weise gewinnen.

Nach Piria erhält man sie durch Kochen einer Lösung von 1 Teil α-Nitronaphtalin in 5 Teilen Alkohol mit 5 Teilen einer Lösung schwefligsaueren Ammoniums vom sp. G. 1,24.

$$C_{10}H_7NO_2 + 3(NH_4)_2SO_3 + H_2O =$$

$$C_{10}H_6{<}^{NH_2}_{SO_3}NH_4 + 2(NH_4)_2SO_4 + NH_3 + H_2O.$$

[1]) O. N. Witt, Ber. XIX. 1719.

Gleichzeitig entsteht dabei die isomere Thionaphtamsäure:

$$C_{10}H_7 \cdot N\!<\!\begin{matrix}H\\SO_3H,\end{matrix}$$

welche durch Säuren leicht in Naphtylamin und Schwefelsäure gespalten wird.

Ferner bildet sich die Naphthionsäure durch Einwirkung von 3—5 Teilen konzentrierter Schwefelsäure auf 1 Teil Naphtylamin:[1])

$$C_{10}H_7NH_2 + H_2SO_4 = C_{10}H_6\!<\!\begin{matrix}SO_3H\\NH_2\end{matrix} + H_2O$$

oder auch durch Erhitzen von saurem schwefelsauren α-Naphtylamin auf 180—200°:[2])

$$C_{10}H_7NH_2 \cdot H_2SO_4 = C_{10}H_6\!<\!\begin{matrix}SO_3H\\NH_2\end{matrix} + H_2O.$$

Eine andere Darstellungsmethode beruht auf der Einwirkung von Ammoniak auf 1-Chlornaphtalin — 4-Sulfosäure.[3]) Diese Operation wird unter Druck bei 200—210° vorgenommen und verläuft nach der Gleichung:

$$C_{10}H_6\!<\!\begin{matrix}SO_3H\\Cl\end{matrix} + 3NH_3 = C_{10}H_6\!<\!\begin{matrix}SO_3NH_4\\NH_2\end{matrix} + NH_4Cl.$$

Endlich erhält man die Säure durch Reduktion von 1,4-Nitronaphtalinsulfosäure mit Schwefelammonium.[4])

Eigenschaften: Aus der wässerigen Lösung eines ihrer Salze in Freiheit gesetzt, bildet die Naphthionsäure kleine, glänzende Nadeln von weißer Farbe, welche mit $^1/_2$ Molekül Wasser krystallisieren und sehr schwer in kaltem, etwas leichter in heißem Wasser löslich sind. Um 1 Teil der Säure zu lösen, sind nach Witt bei 15° 4030—4504 Teile Wasser erforderlich. Die Lösung der Säure zeigt intensiv blaue Fluoreszenz, rötet Lackmuspapier und zersetzt Acetate.

Bei 100° verliert die Naphthionsäure ihr Krystallwasser, bei höherer Temperatur verkohlt sie, ohne zu

---

[1]) Schmidt und Schaal, B. VII. 1368, B. XIX. 56.

[2]) B. XIII. 1948.

[3]) Oehler, D. R.-P. 72336.

[4]) Cleve, B. XXIII. 960.

schmelzen. Durch kochende konzentrierte Salzsäure wird sie nicht verändert, jedoch wirken oxydierende Agentien leicht auf sie ein. Leitet man Wasserdampf durch ein Gemisch von Naphthionsäure und mäßig verdünnter Schwefelsäure, so erfolgt vollständige Spaltung in Naphtylamin und Schwefelsäure. Beim Erhitzen von Natriumnaphthionat auf 200—250° entstehen 1,2-Naphtylaminsulfonsäuresalze. Ferner bildet sich dabei Ammoniak, schwefelsaures Natrium, α-Naphtylamin, Dinaphtylamin und Naphtylamindisulfosäure.[1])

Mit Diazokörpern verbindet sich die Naphthionsäure leicht zu Farbstoffen von der Formel:

$$NH_2 \cdot C_{10}H_5(SO_3H)N_2 \cdot R.$$[2])

Durch salpetrige Säure wird sie in der Kälte in 1,4-Diazonaphtalinsulfonsäure verwandelt, welche in wässeriger Lösung bei Siedehitze in Stickstoff und 1,4-Naphtolsulfosäure zerfällt.

Diese letztere entsteht auch beim Erhitzen der Naphthionsäure unter Druck mit Alkalilauge und ist ebenso wie ihre Muttersubstanz ein sehr wichtiges Rohprodukt der Farbenindustrie.[3])

Die Salze der Naphthionsäure sind größtenteils löslich; ihre Lösungen fluoreszieren intensiv und werden von Mineralsäuren, nicht aber von Essigsäure gefällt.

Derivate:

Das Amid der Naphthionsäure, $C_{10}H_6NH_2 \cdot SO_2NH_2$, wurde von Clève hergestellt, indem er das Amid der 1,4-Nitronaphytalinsulfonsäure mit Eisessig, Jodwasserstoffsäure und Phosphor kochte und die entstandene Lösung mit Ammoniak fällte. Es krystallisiert aus Alkohol in gelblich-braunen Nadeln, welche bei 206° schmelzen.

Das Chlorhydrat des Amids, $C_{10}H_6(NH_2 \cdot HCl)SO_2NH_2$, bildet farblose, schwerlösliche Nadeln.

---

[1]) Erdmann, A. 275, 225.
[2]) Witt, B. 19, 1720.
[3]) D. R.-P. 26012.

Das Acetamido-Naphtalinsulfonsäureamid,

$$C_{10}H_6(NH.CO\ CH_3)SO_2.NH_2,$$

entsteht nach Clève beim Erhitzen des Amids der Naphthionsäure mit Essigsäureanhydrid. Aus Alkohol krystallisiert es in farblosen Nadeln, welche bei 241° schmelzen.

Die Succinimido-1 : 4-Naphtalinsulfonsäure,

$$C_4H_4O_2.N.C_{10}H_6.SO_3H,$$

entsteht in Form ihres Kaliumsalzes bei zweistündigem Erhitzen von Kalium-1,4-Naphtylaminsulfonat mit Bernsteinsäure auf 150—160°.[1])

Weitere Derivate der Naphthionsäure waren zu der Zeit, als ich nachstehende Arbeit unternahm, noch nicht dargestellt worden.

Bei meinen Untersuchungen diente mir als Ausgangsmaterial das leicht zugängliche Natriumsalz der Säure, Dasselbe krystallisiert mit 4 Molekülen Wasser in großen monoklinen Tafeln, welche in Wasser leicht, in Alkohol fast gar nicht löslich sind.

[1]) A. 248, 157.

Experimenteller Teil.

Bezugnehmend auf das D.R.-P. No. 70349, Kl. 22, wurde ein Gemenge von 1 Teil freier Naphthionsäure, 3,5 Teilen Anilin und 1 Theil salzsauren Anilins ungefähr 15 Stunden lang auf 140° erwärmt, wodurch eine Phenylierung der Naphthionsäure bewirkt wird. Die dabei stattfindende Reaktion wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$C_{10}H_6\begin{matrix}SO_3H\\NH_2\end{matrix} + (C_6H_5NH_2) + C_6H_5NH_2.HCl =$$

$$C_{10}H_6\begin{matrix}SO_3H\\NH.C_6H_5\end{matrix} + (C_6H_5NH_2) + NH_4Cl.$$

Das Reaktionsprodukt wurde mit verdünnter Natronlauge versetzt, bis es alkalisch zu reagieren eben begann, und darauf das nicht in Wirkung getretene Anilin mit Wasserdämpfen abgetrieben. Aus der zurückbleibenden Lösung krystallisiert:

Phenylnaphthionsaures Natrium,

$$C_{10}H_6\begin{matrix}SO_3Na\\NH{-}C_6H_5\end{matrix} + \tfrac{1}{2}H_2O,$$

in tief violetten Blättchen aus. Dieselben lassen sich durch Auswaschen mit Alkohol und wiederholte Umkrystallisation leicht reinigen. Im reinsten Zustande bildet das phenylierte Natriumnaphthionat weiße, stark glänzende Schüppchen, die immer noch einen violetten Ton zeigen, da der ihnen anhaftende Farbstoff sich nicht ganz beseitigen läßt.

Die Analyse des getrockneten Salzes ergab folgende Resultate:

I. 0,1524 g Substanz lieferten 7,3 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 774,5 mm B.

II. 0,1215 g Substauz lieferten 0,0831 g $BaSO_4$.
III. 0,1317 g Substanz lieferten 0,0284 g Na_2SO_4.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{12}NSO_3Na$.	
N = 4,36 %	N = 4,69 %
S = 9,97 %	S = 9,46 %
Na = 7,16 %	Na = 6,99 %.

Die Bestimmung des Wassergehaltes des nicht getrockneten Salzes ergab:

0,2539 g Substanz lieferten 0,0079 g H_2O.

Berechnet für	Gefunden:
$C_{16}H_{12}NSO_3Na + \frac{1}{2}H_2O$	
H_2O = 2,73 %	H_2O = 3,11 %.

Eigenschaften: Das phenylnaphthionsaure Natrium ist in heißem Wasser sehr leicht, in kaltem leicht löslich. — 10 ccm Wasser lösen bei 20° — 1,9270 g Salz.

Die gesättigte Lösung ist also bei 20° 19,27 prozentig. — Im Gegensatz zu der wässerigen Lösung des naphthionsauren Natriums fluoreszieren seine Lösungen nicht.

Ätzalkalien salzen es in schönen Krystallblättchen aus. Verdünnte Lösungen werden durch Essigsäure und selbst durch Salzsäure nicht gefällt. Aus konzentrierter Lösung fällt jedoch Salzsäure die freie

Phenylnaphthionsäure,

$$C_{10}H_6 \begin{cases} SO_3H \\ NH - C_6H_5, \end{cases}$$

in weißen Nadeln aus. Dieselben wurden durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser, in welchem die Säure ziemlich schwer löslich ist, gereinigt.

10 ccm Wasser lösen bei 20° 0,5690 g Säure; die gesättigte Lösung ist also bei 20° 5,69°prozentig.

In mäßig verdünnter Salzsäure ist die freie Phenylnaphthionsäure unlöslich und kann daher mittels dieser ausgewaschen werden. Ihr Schmelzpunkt liegt bei 210°, jedoch tritt bei dieser Temperatur gleichzeitig Zersetzung ein.

Analytische Belege:

I. 0,1522 g trockne Substanz gaben 6,6 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 774,5 mm.

II. 0,1215 g trockne Substanz gaben 0,0904 g $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{16}H_{13}NSO_3$	
N = 4,68 %	N = 4,98 %
S = 10,70 %	S = 10,22 %.

Das Kalk- und das Kaliumsalz der Phenylnaphthionsäure sind in Wasser schwer löslich. — Mit Diazobenzolsulfosäure liefert das phenylierte Naphthionat einen braunroten Azofarbstoff, welcher durch Säuren fuchsinrot wird. Seine saure Lösung wird durch Kochsalz gefällt. — Allem Anschein nach ist in diesem Farbstoff die Diazoverbindung in den Phenylkern eingetreten, wie es bereits früher von Lesser [1]) für eine andere phenylierte Naphtylaminsulfonsäure nachgewiesen worden ist. Diazobenzolchlorid bletbt ohne Einwirkung auf phenylnaphthionsaures Natrium.

Natriumsalz des Nitrosamins der Phenylnaphthionsäure,

$$C_{10}H_6 \begin{cases} SO_3Na \\ N-(NO)-C_6H_5 \end{cases}.$$

Während die primären aromatischen Amine durch Einwirkung von salpetriger Säure Diazoverbindungen liefern, bilden die sekundären Amine hierbei Nitrosamine.

Es wurde daher, und zwar mit Erfolg, versucht, das Nitrosamin der Phenylnaphthionsäure darzustellen. Die Reaktion, nach welcher die Bildung vor sich geht, wird durch folgende Gleichung veranschaulicht:

$$C_{10}H_6 \begin{cases} SO_3Na \\ NH-C_6H_5 \end{cases} + NaNO_2 + CH_3COOH =$$

$$C_{10}H_6 \begin{cases} SO_3Na \\ N-(NO)-C_6H_5 \end{cases} + CH_3COONa + H_2O.$$

Man versetzt eine konzentrierte Lösung von phenylnaphthionsaurem Natrium mit der erforderlichen Menge

[1]) Ber. XXVII. 2363.

Natriumnitritlösung und fügt dann bei gewöhnlicher Temperatur, unter fortwährendem Umrühren die der Formel entsprechende Menge Essigsäure tropfenweise hinzu. Nach einigen Stunden hat sich das Natriumsalz des Nitrosamins in Krystallblättchen ausgeschieden. Dieselben werden abfiltriert und durch Umkrystallisation aus Alkohol gereinigt. Das reine Produkt stellt ein weißlichgelbes Pulver dar, welches in Wasser und in Alkohol leicht löslich ist. In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit grünschwarzer Farbe. Beim Erhitzen verkohlt es, ohne vorher zu schmelzen.

Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung:

I. 0,1435 g Substanz lieferten 10,25 ccm feuchten Stickstoff bei 18° und 776 mm B.

II. 0,1532 g Substanz lieferten 0,0325 g Na_2SO_4.

Berechnet auf:	Gefunden:
$C_{16}H_{11}N_2SO_4Na$	
N = 8,00 %	N = 8,43 %
Na = 6,57 %	Na = 6,88 %.

Benzylnaphthionsaures Natrium.

$$C_{10}H_6<\begin{matrix}SO_3Na\\NH-CH_2-C_6H_5\end{matrix} + 4H_2O.$$

Das Benzylnaphthionsaure Natrium erhält man durch Einwirkung von Benzylchlorid auf naphthionsaures Natrium, bei Gegenwart von kohlensaurem Natrium.

Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$2C_{10}H_6<\begin{matrix}SO_3Na\\NH_2\end{matrix} + 2C_6H_5-CH_2Cl + Na_2CO_3 =$$

$$2C_{10}H_6<\begin{matrix}SO_3Na\\NH-CH_2-C_6H_5\end{matrix} + 2NaCl + CO_2 + H_2O.$$

Es wurden genau der Gleichung entsprechende Mengen jeder Substanz angewendet. Das Natriumnaphthionat wurde in Wasser gelöst, darauf die erforderliche Quantität kohlensaures Natrium und Benzylchlorid hinzugethan und während mehrerer Stunden geschüttelt.

Die Reaktion geht schon in der Kälte vor sich, und zwar erfolgt eine fast vollständige Umsetzung des Naphthionats. Das hinzugefügte Natriumkarbonat hat den Zweck, die bei der Reaktion freiwerdende Salzsäure abzustumpfen, da andernfalls Naphthionsäure ausfallen würde, wodurch die Bildung von Benzylnaphthionat verhindert würde.

Um nach Beendigung der Reaktion einen etwaigen Überschuß von Benzylchlorid, welches man leicht am Geruch erkennt, sowie die in jedem Benzylchlorid enthaltenen inaktiven Veruneinigungen[1]) zu entfernen, schüttelt man das Reaktionsprodukt mit Äther aus, oder treibt das überschüssige Benzylchlorid mit Wasserdampf ab.

Einen vorhandenen Überschuß von kohlensaurem Natrium, oder infolge unvollständiger Umsetzung zurückgebliebenes Naphthionat entfernt man, indem man die Lösung konzentriert und mit Alkohol versetzt. Natriumkarbonat und Naphthionat fallen dabei aus und werden abfiltriert, während das benzylierte Naphthionat in Lösung bleibt. Aus dieser Lösung krystallisiert das letztere zunächst in braunen Blättchen aus. Durch wiederholte Umkrystallisation aus Wasser, dem zweckmäßig etwas Alkohol zugesetzt wird, erhält man das benzylnaphthionsaure Natrium in rein weißen Krystallschuppen.

Die Analyse des reinen Produktes ergab folgende Werte:

I. 0,1528 g Substanz gaben 5,15 ccm feuchten Stickstoff bei 17° und 776 mm B.

II. 0,2244 g Substanz lieferten 0,1364 g $BaSO_4$.

III. 0,2152 g „ „ 0,0366 g Na_2SO_4.

IV. 0,2152 g „ „ 0,0387 g H_2O.

Berechnet auf: $C_{17}H_{14}NSO_3Na + 4H_2O$	Gefunden:
N = 3,44 %	N = 3,99 %
S = 7,86 %	S = 8,34 %
Na = 5,64 %	Na = 5,51 %
H_2O = 17,67 %	H_2O = 17,98 %.

[1]) Caro. In Erlenmeyers Lehrbuch d. org. Chem. II. Teil I, 365.

Das benzylnaphthionsaure Natrium ist in Wasser sehr leicht löslich, ebenso in Alkohol. Aus seinen Lösungen wird es durch ätzende Alkalien in glänzenden Flittern ausgesalzen. Mit Diazobenzolsulfosäure liefert das benzylierte Naphthionat einen roten Azofarbstoff, welcher durch Säuren sich violett färbt.

Die Mutterlaugen, welche bei der Umkrystallisation des benzylnaphthionsauren Natriums resultieren, liefern mit Salzsäure einen gelben, flockigen Niederschlag, welcher wahrscheinlich aus:

Dibenzylnaphthionsäure $C_{10}H_6 \begin{matrix} SO_3H \\ N = (CH_2 - C_6H_5)_2 \end{matrix}$

besteht. Derselbe ist in Wasser etwas löslich. Beim Kochen verschmiert er teilweise, ein anderer Teil geht in Lösung und fällt beim Erkalten wieder aus.

Analog der Einwirkung von Benzylchlorid auf Natriumnaphthionat wurde der Versuch unternommen, Benzoylchlorid auf das Ausgangsmaterial wirken zu lassen, indem Naphthionat und kohlensaures Natrium in wässeriger Lösung mit Benzoylchlorid in der Kälte geschüttelt wurden. Der Erfolg war aber ein negativer.

Man kommt hingegen zum Ziel durch Anwendung von Benzoësäureanhydrid, wobei die Reaktion nach folgender Gleichung verläuft:

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} SO_3Na \\ NH_2 \end{matrix} + \begin{matrix} C_6H_5CO \\ C_6H_5CO \end{matrix} > O =$$

$$C_{10}H_6 \begin{matrix} SO_3Na \\ NH - CO - C_6H_5 \end{matrix} + C_6H_5COOH.$$

Man verwendet zu der Operation genau die vorstehender Gleichung entsprechenden Mengenverhältnisse beider Substanzen. Das mit 4 Molekülen Wasser krystallisierende naphthionsaure Natrium muß vor der Anwendung sorgfältig entwässert werden, da andernfalls das Krystallwasser auf das Benzoësäureanhydrid einwirken würde und dann die gewünschte Reaktion nicht eintreten könnte.

Benzoësäureanhydrid und Natriumnaphthionat werden in fein gepulvertem Zustande innig miteinander gemengt und dann in einem Kolben auf dem Wasserbade erhitzt. Die Masse gerät dabei in Fluß, um nach einiger Zeit wieder zu erstarren. Die Reaktion ist alsdann beendet. Die Umsetzung ist eine vollständige. Es bildet sich hierbei:

Benzoylnaphthionsaures Natrium.

$$C_{10}H_6\begin{cases}SO_3Na\\NH-CO-C_6H_5\end{cases} + H_2O.$$

Um das derartig gewonnene Produkt zu reinigen, zerreibt man die entstandene harte Schmelze und laugt sie mit Alkohol aus, wodurch die bei der Reaktion entstandene Benzoësäure entfernt wird. Das in Alkohol fast unlösliche und daher zurückbleibende benzoylnaphthionsaure Natrium reinigt man am besten durch Umkrystallisation aus Wasser.

Die Analyse des reinen Produktes ergab folgende Daten:

I. 0,2173 g Substanz lieferten 0,0415 g Na_2SO_4.
II. 0,1956 g „ „ 0,0094 g H_2O.

Berechnet auf:	Gefunden:
$C_{17}H_{12}NSO_4Na + H_2O$	
Na = 6,27 %	Na = 6,19 %
H_2O = 4,92 %	H_2O = 4,81 %.

Das benzoylnaphthionsaure Natrium bildet stark glänzende, silberweiße Blättchen, welche mit 1 Molekül Wasser krystallisieren. Sie sind schon in kaltem Wasser leicht löslich. In kaltem Alkohol dagegen sind sie unlöslich und selbst in heißem nur sehr schwer löslich, im Gegensatz zu dem benzylnaphthionsauren Natrium, dessen Löslichkeit in Alkohol eine sehr große ist. Durch Kochen mit konzentrierter Salzsäure wird die Benzoylgruppe nicht abgespalten. Aus sehr konzentrierter Lösung fällt ein Überschuß von Salzsäure die freie

Benzoylnaphthionsäure,

$$C_{10}H_6\begin{cases}SO_3H\\NH\text{—}CO\text{—}C_6H_5\end{cases}.$$

Die Benzoylnaphthionsäure krystallisiert in feinen, farblosen Nadeln. Sie ist in Salzsäure unlöslich und kann daher mit letzterer ausgewaschen werden. In Wasser ist sie ziemlich leicht löslich. Beim Erhitzen zersetzt sie sich, ohne vorher zu schmelzen.

Das durch Krystallisation gereinigte, getrocknete Produkt gab folgende analytische Daten:

I. 0,1722 g Substanz lieferten 0,3924 g CO_2 und 0,0656 g H_2O.

II. 0,2052 g Substanz lieferten 8,0 ccm feuchten Stickstoff bei 14° und 780 mm B.

III. 0,1305 g Substanz lieferten 0,0929 g $BaSO_4$.

Berechnet für: $C_{17}H_{13}NSO_4$	Gefunden:
C = 62,69 %	C = 62,15 %
H = 3,97 %	H = 4,23 %
N = 4,28 %	N = 4,71 %
S = 9,79 %	S = 9,77 %.

Durch Salpetersäure wird die Benzoylnaphthionsäure nitriert, jedoch wird bei dieser Operation leicht die Sulfogruppe abgespalten. Dieses läßt sich verhindern, indem man die Reaktion in einer Kältemischung vor sich gehen läßt. Man trägt allmählich kleine Quantitäten des benzoylnaphthionsauren Natriums oder der freien benzoylierten Naphthionsäure in abgekühlte, rauchende Salpetersäure ein, wobei eine sofortige Lösung erfolgt. Beim Verdünnen derselben mit Wasser fällt der entstandene intensiv gelb gefärbte Nitrokörper aus. Um beim Verdünnen eine Erwärmung der Mischung zu vermeiden, nimmt man diese Operation am besten durch Hineinwerfen von Eisstückchen vor. Der entstandene Nitrokörper ist ungemein leicht zersetzlich, so daß eine nähere Untersuchung desselben nicht möglich war.

Acetylnaphthionsaures Natrium.

$$C_{10}H_6\begin{cases}SO_3Na\\NH{-}CO{-}CH_3\end{cases} + H_2O.$$

Es war vorauszusehen, daß Essigsäureanhydrid in derselben Weise auf Naphthionat einwirken würde, wie Benzoësäureanhydrid und zwar zeigte sich, daß diese Reaktion bedeutend leichter, ja schon in der Kälte erfolgt. Sie verläuft nach der Gleichung:

$$C_{10}H_6\begin{cases}SO_3Na\\NH_2\end{cases} + \begin{matrix}CH_3CO\\CH_3CO\end{matrix}\!\!>\!O =$$

$$C_{10}H_6\begin{cases}SO_3Na\\NH{-}CO{-}CH_3\end{cases} + CH_3COOH.$$

Das entwässerte Natriumnaphthionat wird in gepulvertem Zustande mit der erforderlichen Quantität Essigsäureanhydrid gut gemischt. Die breiartige Masse erstarrt nach einigen Minuten unter beträchtlicher Wärmeentwickelung. Das Ende der Reaktion wird daran erkannt, daß eine Probe, in Wasser aufgenommen und mit Salzsäure gekocht, keinen Niederschlag (Naphthionsäure) mehr liefert.

Um die bei der Reaktion gebildete Essigsäure zu entfernen, trocknet man entweder das erhaltene Produkt im Exsiccator über gebranntem Kalk, oder man nimmt es mit Wasser auf und dampft die Essigsäure ab.

Aus der von der Essigsäure befreiten Lösung krystallisiert das acetylnaphthionsaure Natrium in kleinen glänzenden, schwach rötlich gefärbten Krystallen. Dieselben sind in Wasser sehr leicht, in Alkohol schwerer löslich. Die alkoholische Lösung wird durch Äther in rein weißen Flocken gefällt.

Die quantitative Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung:

0,1741 g Substanz lieferten 0,0103 g H_2O
und 0,0390 g Na_2SO_4.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{12}H_{10}NSO_4Na + H_2O$	
Na = 7,54 %	Na = 7,26 %
H_2O = 5,90 %	H_2O = 5,92 %.

Die verdünnte Lösung des Natriumsalzes wird durch Salzsäure nicht gefällt; durch einen Überschuß von Salzsäure fällt aus der konzentrierten Lösung jedoch die freie

Acetylnaphthionsäure.

$$C_{10}H_6 \begin{cases} SO_3H \\ NH-CO-CH_3 \end{cases}$$

Die Acetylnaphthionsäure ist im Gegensatz zu der Naphthionsäure in Wasser, sowie auch in Alkohol leicht löslich. Um sie zu reinigen, krystallisiert man sie wiederholt aus Wasser um und wäscht sie mit konzentrierter Salzsäure, in welcher sie vollständig unlöslich ist, aus. Die reine Acetylnaphthionsäure stellt ein schwach-rötlich gefärbtes Krystallpulver dar.

Die Analyse des getrockneten Produktes ergab folgende Werte:

I. 0,2666 g Substanz lieferten 0,5360 g CO_2 und 0,0904 g H_2O.

II. 0,2047 g Substanz lieferten 9,5 ccm feuchten Stickstoff bei 16,5° und 749 mm.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{12}H_{11}NSO_4$	
C = 54,34 %	C = 54,83 %
H = 4.15 %	H = 3,77 %
N = 5,10 %	N = 5,31 %.

Einwirkung von Cyangas auf Natriumnaphthionat.

Cyangas reagiert auf eine alkoholische Lösung von Anilin nach folgender Gleichung:

$$2C_6H_5NH_2 + \begin{matrix} CN \\ | \\ CN \end{matrix} = \begin{matrix} C_6H_5-NH-C=NH \\ | \\ C_6H_5-NH-C=NH. \end{matrix}$$

Analog dieser Reaktion wurde versucht, Cyangas auf Naphthionat einwirken zu lassen, wodurch sich der durch folgende Gleichung veranschaulichte Vorgang abspielen sollte:

$$2C_{10}H_6\begin{cases}SO_3Na\\NH_2\end{cases} + \begin{matrix}CN\\|\\CN\end{matrix} = \begin{matrix}NaSO_3{-}C_{10}H_6{-}NH{-}C=NH\\NaSO_3{-}C_{10}H_6{-}NH{-}\underset{|}{C}=NH.\end{matrix}$$

Der erste Versuch, bei dem das Naphthionat in verdünnter wässeriger Lösung angewendet wurde, blieb vollständig erfolglos. Da nun Cyan auf alkoholische Lösungen leichter einwirkt, Natriumnaphthionat aber in Alkohol nicht löslich ist, so wurde die wässerige Lösung dieses Salzes mit so viel Alkohol versetzt, als anwendbar war, ohne eine Fällung des Naphthionats hervorzurufen. Diese Lösung färbte sich beim Durchleiten von Cyangas tiefbraun. Aus derselben wurde durch Salzsäure nicht mehr Naphthionsäure ausgefällt, wodurch erwiesen war, daß das Cyan mit dem Naphthionat in Reaktion getreten war.

Durch Versetzen obiger brauner Lösung mit Äther, sonderte sich ein dunkel gefärbtes Produkt in öliger Form ab, welches in Wasser löslich war und beim Verdunsten zu einer spröden, glasartigen Masse von schwarzer Farbe erstarrte, ohne eine Spur von Krystallisation zu zeigen. Es gelang nicht, den entstandenen Körper zu isolieren.

Nach einer Veröffentlichung des Herrn Prof. Dr. O. N. Witt[1]) erhält man durch Einwirkung von Benzolsulfochlorid auf Naphtylamin bei Gegenwart von entwässertem Natriumacetat α-Naphtylbenzolsulfamid.

Analog dieser Bildungsweise wurde versucht, aus Benzolsulfochlorid, entwässertem Naphthionat und geschmolzenem Natriumacetat die Benzolsulfonaphthionsäure darzustellen. Zu dem Zwecke wurde ein inniges Gemenge genannter Substanzen in theoretischen Mengenverhältnissen auf dem Wasserbade während mehrerer Stunden erhitzt. Die entstandene Schmelze wurde mit Alkohol ausgelaugt. Aus demselben erhält man ein in

[1]) Witt. Ber. 1894, No. 447.

seidenglänzenden Nadeln krystallisierendes Produkt. Dasselbe wurde durch Umkrystallisation aus Alkohol gereinigt.

Es zeigte sich jedoch bald, daß das erhaltene Reaktionsprodukt nicht der gewünschte Körper war, sondern daß bei der Reaktion die Sulfogruppe des Naphthionsäurerestes abgespalten war und sich:

α-Naphtylbenzolsulfamid

$$C_{10}H_7{}^{-}NH^{-}SO_2{}^{-}C_6H_5$$

gebildet hatte. Die Identität des entstandenen Körpers mit dem vorstehend erwähnten, von Prof. Witt hergestellten α-Naphtylbenzolsulfamid wurde durch Schmelzpunkt und Analyse bestätigt:

I. 0,1545 g Substanz lieferten 6,2 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 775 mm B.

II. 0,1163 g Substanz lieferten 0,0961 g $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_7{}^{-}NH^{-}SO_2{}^{-}C_6H_5$	
N = 4,95 %	N = 4,83 %
S = 11,32 %	S = 11,34 %.

Der Schmelzpunkt dieser Verbindung liegt bei 167°. Sie ist in ätzenden Alkalien leicht, in Ammoniak und kohlensaurem Alkali sehr wenig löslich. In Alkohol löst sich das α-Naphtylbenzolsulfamid mit großer Leichtigkeit und wird durch Zusatz von Wasser wieder ausgefällt.

Benzolsulfonaphthionsäure.

$$C_{10}H_6\begin{cases}SO_3H\\NH^{-}SO_2{}^{-}C_6H_5\end{cases} + 4H_2O.$$

Um nun trotzdem die Benzolsulfonaphthionsäure zu erhalten, mußte die Abspaltung der Sulfogruppe verhindert werden. Es gelang dies, indem man das Benzolsulfochlorid auf eine mit Soda versetzte Lösung des Na-

triumnaphthionats bei gewöhnlicher Temperatur einwirken ließ.[1]) Die Reaktion verläuft nach der Gleichung:

$$2C_{10}H_6\begin{matrix}SO_3Na\\NH_2\end{matrix} + 2C_6H_5SO_2Cl + Na_2CO_3 =$$

$$2C_{10}H_6\begin{matrix}SO_3Na\\NH-SO_2-C_6H_5\end{matrix} + 2NaCl + H_2O + CO_2.$$

Um das Benzolsulfochlorid mit dem wässerigen Teile der Flüssigkeit in möglichst gute Berührung zu bringen, wendet man einen Schüttelapparat oder besser einen Witt'schen Rührer[2]) an. — Die Reaktion erfolgt schon in der Kälte und ist nach einigen Stunden beendet. Die verwendete Soda hat den Zweck, die entstehende Salzsäure zu binden, welche sonst aus dem Naphthionat die Säure freimachen und somit den gewünschten Verlauf der Reaktion verhindern würde.

Nach vollendeter Umsetzung entfernt man zunächst einen etwaigen Überschuß von Benzolsulfochlorid, indem man dasselbe durch Kochen zersetzt oder mit Äther ausschüttelt. Ist dies geschehen, so säuert man die zurückbleibende Lösung mit Salzsäure an und kocht, wodurch Naphthionsäure, welche vorher (als Naphthionat) nicht in Reaktion getreten war, ausgefällt wird. Nach dem Abfiltrieren derselben versetzt man das Filtrat mit einem starken Überschuß von Salzsäure, wobei Benzolsulfonaphthionsäure in langen, weißen Nadeln auskrystallisiert. Die Ausbeute ist eine sehr gute. — Die freie Säure ist in Wasser, sowie auch in Alkohol sehr leicht löslich. Durch Erwärmen über 100° zersetzt sie sich. Der Krystallwassergehalt wurde daher durch Trocknen im Vacuum über konzentrierter Schwefelsäure festgestellt.

Die durch Umkrystallisation aus Wasser gereinigte Substanz lieferte folgende analytische Belege:

I. 0,2357 g Substanz lieferten 7,4 ccm feuchten Stickstoff bei 21° und 764,5 mm B.

[1]) Hinsberg, Berichte XXIII, 2962.
[2]) B. 26, 1696.

II. 0,1216 g Substanz lieferten 0,1293 g $BaSO_4$.
III. 0,2615 g Substanz lieferten 0,0415 g H_2O.

Berechnet auf: $C_{16}H_{13}NS_2O_5 + 4H_2O$	Gefunden:
N = 3,22 %	N = 3,59 %
S = 14,71 %	S = 14,60 %
H_2O = 16,55 %	H_2O = 15,87 %.

α-Naphtyltoluolparasulfamid.

$C_{10}H_7{-}NH{-}SO_2{-}C_6H_4{-}CH_3$.

Analog der Bildung des α-Naphtylbenzolsulfamids erhält man das α-Naphtyltoluolparasulfamid durch Einwirkung von Toluolparasulfochlorid auf entwässertes Naphthionat bei Gegenwart geschmolzenen Natriumacetates.

Die erhaltene Schmelze wurde gleichfalls mit Alkohol ausgelaugt, und es wurde versucht, das Sulfamid aus demselben umzukrystallisieren. Da dies aber nicht glatt ging, wurde das Reaktionsprodukt durch mehrmaliges Auflösen in Natronlauge und nachheriges Ausfällen mit Kohlensäure gereinigt.

Das so erhaltene reine α-Naphtyltoluolparasulfamid erinnert in allen seinen Eigenschaften sehr an das Naphtylbenzolsulfamid. Es ist identisch mit dem von Herrn Prof. O. N. Witt und Georg Schmidt in den Berichten der Deutsch. Chem. Gesellsch. XXVII (2371) beschriebenen Produkte.

Letzterer erhielt es durch Erhitzen von Paratoluolsulfochlorid mit Naphtylamin bei Gegenwart von entwässertem Natriumacetat.

Das α-Naphtyltoluolparasulfamid stellt ein weißes Pulver vom Schmelzpunkt 157° dar. Mit Diazoverbindungen liefert es, in Kalilauge gelöst, rotgelbe Azofarbstoffe.

Die Analyse ergab folgende Werte:

I. 0,2045 g Substanz lieferten 9,8 ccm feuchten Stickstoff bei 23° und 761 mm B.

II. 0,1685 g Substanz lieferten 0,1252 g $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{10}H_7{-}NH{-}SO_2{-}C_6H_4{-}CH_3$	
N = 4,72 %	N = 5,43 %
S = 10,77 %	S = 10,24 %.

Toluolparasulfonaphthionsäure.

$$C_{10}H_6\begin{cases}SO_3H\\NH{-}SO_2{-}C_6H_4{-}CH_3\end{cases}.$$

Auf dieselbe Weise, nach welcher die Benzolsulfonaphthionsäure hergestellt wird, erhält man durch Einwirkung von Paratoluolsulfochlorid auf eine, mit krystallisierter Soda versetzten Lösung des naphthionsauren Natriums die Toluolparasulfonaphthionsäure.

Die durch Krystallisation aus Alkohol gereinigte Substanz ähnelt in ihrem Verhalten sehr der Benzolsulfonaphthionsäure.

Die Analysen bestätigten die erwartete Zusammensetzung:

I. 0,2510 g Substanz lieferten 10,3 ccm feuchten Stickstoff bei 16° und 765 mm B.

II. 0,1199 g Substanz lieferten 0,1424 g $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17}H_{15}NS_2O_5$	
N = 3,71 %	N = 4,26 %
S = 16,98 %	S = 16,31 %.

Toluolparasulfonaphthionsaures Natrium.

$$C_{10}H_6\begin{cases}SO_3Na\\NH{-}SO_2{-}C_6H_4{-}CH_3\end{cases}.$$

Durch Neutralisation der Toluolparasulfonaphthionsäure mit kohlensaurem Natrium erhält man das Natrium-

salz der Säure, welches aus seiner wässerigen Lösung in prächtig silberglänzenden Flittern, welche sich sehr schlecht filtrieren lassen, krystallisiert. Besser kommt man zum Ziele, wenn man das Natriumsalz aus einer stark mit Alkohol versetzten Lösung krystallisieren läßt.

Die Analyse des trocknen Salzes ergab:

0,2393 g Substanz lieferten 0,0401 g Na_2SO_4.

Berechnet auf:	Gefunden:
$C_{17}H_{14}NS_2O_5Na$	
Na = 5,76 %	Na = 5,43 %.

Toluolparasulfonaphthionsaures Barium.

$$\left(C_{10}H_6<\begin{matrix}SO_3^{-}\\NH^{-}SO_2^{-}C_6H_4^{-}CH_3\end{matrix}\right)_2Ba + 3H_2O.$$

Eine Lösung der freien Toluolparasulfonaphthionsäure wurde mit einem Überschuß von Ätzbarytlösung versetzt. Alsdann wurde in diese Lösung Kohlensäure eingeleitet, so lange bis Phenolphtaleïnpapier grade entfärbt wurde. Das abgeschiedene kohlensaure Barium wurde abfiltriert und das Filtrat durch Eindampfen konzentriert. Beim Erkalten schied sich das neutrale toluolparasulfonaphthionsaure Barium aus, welches durch mehrmaliges Umkrystallisieren aus Wasser gereinigt wurde.

Die Analyse des getrockneten Salzes ergab:

0,2032 g Substanz lieferten 0,0550 g $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{34}H_{28}S_4N_2O_{10}Ba$	
Ba = 15,53 %	Ba = 1591 %.

Die Bestimmung des Wassergehaltes des nicht getrockneten Salzes ergab:

0,2155 g Substanz lieferten 0,0123 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{34}H_{28}N_2S_4O_{10}Ba + 3H_2O$	
H_2O = 5,73 %	H_2O = 5,71 % H_2O.

Versetzt man eine Lösung dieses, in Wasser leicht löslichen Salzes mit Eisessig, so fällt ein schwer lösliches

Bariumsalz aus, welches in prachtvollen Nadeln anschießt und durch Umkrystallisation aus Wasser leicht gereinigt werden kann.

Die Analyse des lufttrockenen Salzes ergab folgende Werte:

0,3278 g Substanz lieferten 0,0128 g H_2O
und 0,0746 g $BaSO_4$.

Daraus folgt: Ba = 13,41 %
H_2O = 3,90 %.

Die Konstitution dieses Körpers konnte aus den gefundenen Werten nicht abgeleitet werden, da dieselben mit keiner der theoretisch angenommenen Formeln in Einklang zu bringen waren.

Benzylidennaphthionsaures Natrium.

$$C_{10}H_6\begin{cases}SO_3Na\\N = CH{-}C_6H_5\end{cases} + \tfrac{1}{2}H_2O.$$

Eine wässerige Lösung von Natriumnaphthionat wird mit Benzaldehyd mehrere Stunden mittels eines Wittschen Rührers bei gewöhnlicher Temperatur gut gemischt. Zusatz von etwas kohlensaurem Natrium ist dabei erforderlich, um entstehende Benzoësäure abzustumpfen. Nach längerem Stehen fällt aus der Lösung das benzylidennaphthionsaure Natrium in großen, gelbgefärbten Blättchen aus. Diese werden abfiltriert und mit Alkohol gewaschen, um anhaftenden Benzaldehyd zu entfernen. Durch Umkrystallisation erhält man das reine Produkt in glänzend gelben, in Wasser ziemlich leicht löslichen Blättchen. Durch Salzsäure findet Spaltung des Moleküls unter Naphthionsäureabscheidung und Rückbildung des Benzaldehyds statt. Mit ammoniakalischer Silberlösung liefert das benzylidennaphthionsaure Natrium bei längerem Stehen in der Kälte oder beim Kochen einen Silberspiegel.

Die Analyse des getrockneten Salzes ergab:

I. 0,2215 g Substanz lieferten 0,4927 g CO_2
und 0,0793 g H_2O.

II. 0,2583 g Substanz lieferten 10,4 ccm feuchten Stickstoff bei 22° und 763 mm B.

III. 0,2190 g Substanz lieferten 0,0452 g Na_2SO_4.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17}H_{12}NSO_3Na$	
C = 61,26 %	C = 60,67 %
H = 3,60 %	H = 3,98 %
N = 4,20 %	N = 4,58 %
Na = 6,90 %	Na = 6,78 %.

Die Wasserbestimmung des lufttrockenen Salzes ergab:

0,2252 g Substanz lieferten 0,0062 g H_2O.

Berechnet auf:	Gefunden:
$C_{17}H_{12}NSO_3Na + \frac{1}{2}H_2O$	
H_2O = 2,63 %	H_2O = 2,75 %.

Paranitrobenzylidennaphthionsaures Natrium.

$$C_{10}H_6 \begin{cases} SO_3Na \\ N = CH^{-}C_6H_4^{-}NO_2. \end{cases}$$

Kocht man eine konzentrierte wässerige Lösung von naphthionsaurem Natrium mit der äquimolekularen Quantität Paranitrobenzaldehyd, so geht der letztere dabei vollständig in Lösung und aus dem Reaktionsgemisch krystallisiert beim Erkalten das paranitrobenzylidennaphthionsaure Natrium in goldglänzenden Blättchen aus. Dieselben werden abfiltriert und mit Alkohol gewaschen, um anhaftenden Paranitrobenzaldehyd, welcher in Alkohol leicht löslich ist, zu entfernen. Das reine Produkt ist in Wasser mit gelber Farbe leicht löslich.

Die Analyse bestätigte die erwartete Zusammensetzung:

I. 0,2139 g Substanz lieferten 16,4 ccm feuchten Stickstoff bei 24° und 764 mm B.

II. 0,2038 g Substanz lieferten 0,1198 g $BaSO_4$.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_{17}H_{11}N_2SO_5Na$	
N = 8,09 %	N = 8,56 %
S = 8,46 %	S = 8,07 %.

Versetzt man eine Lösung des naphthionsauren Natriums mit Formaldehyd, so findet schon in der Kälte eine Einwirkung statt, was man sowohl an dem Farbenwechsel der Flüssigkeit, als auch daran erkennen kann, daß eine Probe der Lösung beim Kochen mit verdünnter Salzsäure keinen Niederschlag (Naphthionsäure) mehr liefert. Aus dem konzentrierten Reaktionsgemisch fällt ein Überschuß von Salzsäure ein gelblich-weißes Pulver aus, welches in Wasser löslich ist, aber aus demselben nicht zum Auskrystallisieren gebracht werden konnte. Erst erneuerter Salzsäurezusatz bewirkt die Fällung. Der nun ausfallende Körper hat eine rostbraune Farbe, so daß anzunehmen ist, daß die Auflösung und Wiederausfällung zu einer tiefergreifenden Zersetznng geführt hat. Es wurde daher dieser Körper nicht weiter untersucht.

Vorstehende Untersuchungen lehren hauptsächlich Substanzen kennen, welche sich von der Muttersubstanz dadurch ableiten, daß Wasserstoff der Amidogruppe durch andere Atomkomplexe besetzt wird. Es ist dies die normale Reaktionsweise der Amidosulfosäuren, welche sich zum Beispiel bei der Sulfanilsäure und ihren Homologen unter allen Umständen zuerst geltend macht und daher auch verhindert, daß beim Zusammenbringen dieser Säuren mit Diazoverbindungen Azofarbstoffe sich bilden. Indem nämlich die Amidogruppe auch unter diesen Verhältnissen ihre Präponderanz geltend macht, werden nach der allgemeinen Gleichung:

$$R{-}NH_2 + R{-}N = N{-}Cl = HCl + R{-}N = N{-}NH{-}R$$

Diazoamidoverbindungen gebildet, deren nachträgliche

Umwandelung in die entsprechenden Amidoazokörper bei den sulfierten Aminen der Benzolreihe nicht gelingt.

Die Naphthionsäure verhält sich in dieser Beziehung anders.

Bei ihr besitzt das der Aminogruppe benachbarte Wasserstoffatom nahezu dieselbe Beweglichkeit, wie die Wasserstoffatome des Amidrestes. Durch Ersatz dieses Wasserstoffatoms durch Diazogruppen entstehen die für die Technik so wichtig gewordenen Azofarbstoffe der Naphthionsäure (Congo, Benzopurpurin und viele andere).

Es entspricht dies ganz und gar dem Verhalten der nicht sulfierten Basen, von denen das α-Naphtylamin ebenfalls weit leichter direkt Azofarbstoffe bildet, als das Anilin.

Diese Verhältnisse haben nicht wenig dazu beigetragen, die ältere Auffassung, der zur Folge die Entstehung von Diazoamidoverbindungen derjenigen der isomeren Amidoazokörper stets vorangehen sollte, als irrig erscheinen zu lassen.

Die Analogie der Amine und Amidosäuren der Benzol- und der Naphtalinreihe wird in den vorstehenden Erörterungen deutlich zum Ausdruck gebracht.

Die von mir beschriebenen Versuche, welche zeigen, daß auch in der Naphthionsäure bei vielen Umwandelungen der Wasserstoff der Amidgruppe in erster Linie in Reaktion tritt, erbringen weitere Belege dafür, daß diese Analogie nicht nur in den heute gültigen Konstitutionsformeln, sondern auch im Verhalten der Körper zum Ausdrucke kommt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Otto N. Witt, meinen Dank auszudrücken für das Wohlwollen und die wertvollen Ratschläge, welche er mir bei dieser Arbeit zu Teil werden ließ.

Ich bescheinige hierdurch, daß Herr Heinrich Carliczek die vorstehend beschriebene Arbeit in meinem Laboratorium und unter meiner Aufsicht selbständig und mit aller Sorgfalt ausgeführt hat.

Charlottenburg, den 2. November 1896.

Dr. Otto N. Witt,
Professor an der Königl. Technischen Hochschule zu Berlin.

Ich, Heinrich Carliczek, evangelischer Konfession, Sohn des Baumeisters Ottomar Carliczek und seiner Ehefrau Emilie, geb. Willard, wurde am 20. April 1872 zu Königshütte in Schlesien geboren. Meine erste Schulbildung genoß ich in meiner Vaterstadt und besuchte von meinem 12. Jahre ab die Realschule II zu Breslau. Nachdem ich dieselbe Ostern 1890 mit dem Zeugnis der Reife verlassen hatte, wandte ich mich dem Studium der Chemie zu und absolvierte den zweijährigen Kursus der Fachschule für Chemie und Hüttenkunde zu Breslau. — Von dieser Zeit an bis Michaelis 1892 war ich als Hüttenassistent auf der Walter-Croneck-Hütte in Oberschlesien thätig. Alsdann studierte ich während 9 Semestern an der Königl. Technischen Hochschule zu Charlottenburg, an der Universität zu Berlin und an der Universität zu Freiburg (Schweiz). — Ich besuchte während dieser Zeit die Vorlesungen und Übungen folgender Herren Professoren und Docenten:

Assmann, Baumhauer, Bistrzycki, Fock, Frey, Friedheim, Gabriel, Glan, Hirschwald, van 't Hoff, von Kaufmann, von Knorre, von Kowalski, Liebermann, Markwald, Paalzow, Pringsheim, Reissert, du Bois-Reymond, Rimbach, Rüdorff, Simmel, von Treitschke, Vogel, Weeren, Witt — und arbeitete in den chemischen Instituten der Herren Professoren Rüdorff, Weeren und Witt.